

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-127323

(P2001-127323A)

(43)公開日 平成13年5月11日(2001.5.11)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード*(参考)
H 0 1 L 31/04		B 0 5 D 1/28	4 D 0 7 5
B 0 5 D 1/28		7/14	G 5 F 0 5 1
7/14		7/24	3 0 2 X
7/24	3 0 2	H 0 1 L 31/04	N

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平11-306168

(22)出願日 平成11年10月28日(1999. 10. 28)

(71)出願人 000004581

日新製鋼株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番1号

(72)発明者 梶本 淳

千葉県市川市高谷新町7番地の1 日新製
鋼株式会社技術研究所内

(72)発明者 土屋 信之

千葉県市川市高谷新町7番地の1 日新製
鋼株式会社技術研究所内

Fターム(参考) 4D075 AC25 AC29 BB65X BB74X

BB76X DA04 DB01 DC18

EB39

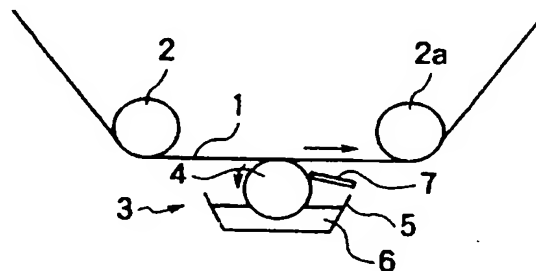
5F051 BA14 GA02 GA03 GA05

(54)【発明の名称】 ポリイミド系塗料薄膜を被覆した太陽電池基板用絶縁性金属箔帯およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 微量の塗料で高精度の膜厚に制御でき、ピンホール等の欠陥無く高い絶縁性を有する塗膜を形成できるポリイミド系塗料を塗装した太陽電池基板用絶縁性金属箔帯の製造方法を提供する。

【解決手段】 金属箔帯にポリイミド系塗料を、ロール長手方向の版溝密度が均一な版胴ロールを用い、グラビア方式又はオフセット方式によりロールコーターで塗布し、乾燥してなる塗装金属箔帯である。製造の際、版胴ロールが直径100mm未満であり、ロール面に1インチ当たり20本以上で版溝を螺旋状に施したものをを用いることが望ましい。ポリイミド系塗料の塗装前に、金属箔帯を有機溶剤又はアルカリ溶液で脱脂し、酸洗や、塗布型クロメート処理を施すことが好ましい。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属箔帯にポリイミド系塗料を、ロール長手方向の版溝密度が均一な版胴ロールを用いたグラビア方式又はオフセット方式によるロールコーターで塗布し、乾燥してなる、ポリイミド系塗料薄膜を被覆した太陽電池基板用絶縁性金属箔帯。

【請求項 2】 ポリイミド系塗料の塗装前に、金属箔帯を有機溶剤又はアルカリ溶液で脱脂した、請求項 1 記載のポリイミド系塗料薄膜を被覆した太陽電池基板用絶縁性金属箔帯。

【請求項 3】 ポリイミド系塗料の塗装前に、金属箔帯に酸洗処理を施した、請求項 1 記載のポリイミド系塗料薄膜を被覆した太陽電池基板用絶縁性金属箔帯。

【請求項 4】 ポリイミド系塗料の塗装前に、金属箔帯に塗布型クロメート処理を施した、請求項 1 記載のポリイミド系塗料薄膜を被覆した太陽電池基板用絶縁性金属箔帯。

【請求項 5】 乾燥後の被膜膜厚が $10\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 記載のポリイミド系塗料薄膜を被覆した太陽電池基板用絶縁性金属箔帯。

【請求項 6】 金属箔帯にポリイミド系塗料を、ロール長手方向の版溝密度が均一な版胴ロールを用いたグラビア方式又はオフセット方式でロールコーターにて塗布する際に、版胴ロールが直径 100mm 未満であり、ロール面に 1 インチ当たり 20 本以上で版溝を螺旋状に施したものを使用することを特徴とするポリイミド系塗料薄膜を被覆した太陽電池基板用絶縁性金属箔帯の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、微量の塗料で高精度の膜厚に制御でき、ピンホール等の欠陥無く高い絶縁性を有する塗膜を形成できるポリイミド系塗料を塗装した太陽電池基板用絶縁性金属箔帯に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 太陽電池に用いられる絶縁性基板にはガラス等が用いられてきたが、太陽電池を形成する場所に曲げ加工等を施せるよう、可とう性のある絶縁性基板が要求され、ポリイミド等のフィルムが用いられている。しかし、フィルムは太陽電池セル形成時の加熱により微量の伸びを伴うため、冷却時の収縮によってセルにクラック等を生じさせて発電効率を低下させ、歩留り低下の原因となっている。また、一定形状を保持するには剛性も要求されるため、金属板に絶縁性皮膜を被覆した絶縁性基板が注目されている。セル形成時の加熱温度は $200\sim 350^\circ\text{C}$ であるため、これに耐えうる塗膜として絶縁性皮膜にはポリイミド系塗膜が適用されている。

【0003】 ロールコート方式で金属箔帯にポリイミド系塗料を塗布する場合、金属箔をバックアップロールに巻き付け、パンに入れたポリイミド系塗料をピックアップロールで汲み上げ、塗布ロールに転写した後、塗布ロー

ルをナチュラル方式又はリバース方式で金属箔帯に転写する方法が用いられている。

【0004】 この場合、塗布量はピックアップロールと、塗布ロールとの圧着力をロール硬度、形状等により調整し、絞り加減で決定する。しかし、塗布ロールとして、一般的には、表面の平滑なゴムロールを用いているので、塗布量の調整で圧着力を均一にするのは難しく、塗料の絞りも不均一になるため金属箔の幅方向の塗膜厚も不均一となる。

10 【0005】 また、塗膜厚を薄くするためには、ピックアップロールと、塗布ロールとの両方の圧着力を大きくする必要がある。両方の圧着力が大きくなると、塗布ロールが破損したり、回転負荷が掛かる等の点で限界があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 太陽電池は屋根や時計に用いられているが、製品の軽量化、小型化およびコストの低減化が要望されており、特にポリイミド系塗料のような高価な塗料では、絶縁膜の膜厚も数 μm 程度の薄膜で設計される。このため膜厚の制御範囲はサブミクロンオーダーが必要となる。前記したように、従来のロールコート方式では、ロール長手方向および幅方向の塗膜厚制御能力には限界があり、数 μ 程度のバラツキがある。ロール長手方向および幅方向の塗膜厚制御能力がサブミクロンオーダーの塗装方法が望まれている。

20 【0007】 また、ロールコート方式では塗布量を少なくするためにロールの圧着力を大きくすると、ロール表面で乾燥し塗布ムラになり易い等の問題がある。塗料を充分絞りかつ塗布ムラの発生がない塗装方法として、主にロール材質について検討したが何れも解決するまでに至らなかった。

【0008】 一方、太陽電池基板に要求される絶縁性は、 $\text{M}\Omega/\text{cm}^2$ オーダーであるため、直径がサブミクロン程度のピンホールでも要求される面積抵抗を損なう原因となる。ロールコート方式で塗布する場合には、サブミクロン程度のピンホール等が発生しないように金属箔帯表面を改質する必要がある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明は、金属箔帯にポリイミド系塗料を、ロール長手方向の版溝密度が均一な版胴ロールを用いたロールコーターでグラビア方式又はオフセット方式で塗布し、乾燥して得られる、薄膜化と良好な絶縁性の両者を満足した塗装金属箔帯である。

【0010】 製造に際しては、望ましくは、版胴ロールが直径 100mm 未満であり、ロール面に 1 インチ当たり 20 本以上で版溝を螺旋状に施したものをを用いる。また、ポリイミド系塗料の塗装前に、金属箔帯を有機溶剤又はアルカリ溶液で脱脂し、酸洗や、塗布型クロメート処理を施すことが好ましい。

【0011】

【作用】グラビア方式やオフセット方式では、金属製の版胴ロールにドクターナイフを当接させて過剰に付着した塗料を掻き取るので、版胴ロールに付着するポリイミド系塗料は版溝内だけになる。版胴ロールが長手方向に版溝密度が均一なものを用いれば、被塗物である金属箔帯の幅方向の塗布量が均一になる。

【0012】グラビア方式は図1に示すように、版胴ロールが塗料を汲み上げ、そのまま塗布ロールになるので、ロール面での乾燥がなくなり、塗布ムラを防ぐことができる。オフセット方式では図2に示すように、金属製の版胴ロールに付着した塗料を、ゴム製胴ロールに転写したものを金属箔帯に転写するので、ポリイミド系塗料の塗膜厚は均一になる。また版胴ロールの直径を100mm未満にすることでロール面での塗膜乾燥もなく、塗布ムラを防ぐことができる。

【0013】版胴ロールの版溝は、図3に示すように、ポリイミド系塗料を汲み上げやすく、しかも金属箔帯との接触抵抗を少なくするため、螺旋状のものにしてその密度を1インチ当たり20本以上にすると、塗膜厚を4~6μm以下にすることができ、精度も変動範囲をサブミクロンで塗布できる。20本未満では塗膜厚が厚くなり、太陽電池基板に要求される絶縁膜の設計値を越えてしまう。

【0014】塗装する際に金属箔帯を隔離した2本の圧胴ロールで張設して、圧胴ロール間の金属箔の版胴ロールを接触させる方法で塗布すると、版胴ロールが圧胴ロールと接触しないため、版胴ロールの寿命が長くなる。また、金属箔帯にロールの擦れによる傷が発生しない。また、塗料の攪拌時に発生する気泡は塗膜のピンホール発生原因となるが、太陽電池基板用の絶縁膜では短絡原因となるピンホールはできるだけ防止する必要がある。従来、直径の大きいロールを用いていたので、ロール回転により汲み上げられた塗料が塗料パンに落下する際に気泡を多数発生し、ロールで汲み上げられた気泡を含む塗料は被塗物に気泡を巻き込む形で転写され、塗布面に影響を与える。本発明ではロール直径が100mm未満と小さいので、汲み上げられた塗料の塗料パンに落下する距離は短く、塗料中に気泡が混入し難い。したがって、良好な塗布面が得られる。

【0015】ポリイミド系塗料を塗布した金属箔帯は、加熱乾燥処理を施してポリイミド系塗膜を形成させる。加熱乾燥処理は、300~400℃が好ましい。300℃未満ではイミド化の反応速度が遅いため、金属箔帯の連続塗装ラインで充分に焼成するにはラインスピードを極めて遅くする必要があり、生産性の面で実用性がない。400℃以上ではポリイミド系塗膜の分解反応が起きるため、塗膜の耐熱性が低下してしまう。

【0016】版胴ロール、圧胴ロールともにピンホールの発生を防止するため、金属箔帯の移動方向と逆方向に回転させることが好ましい。

【0017】ピンホールの発生を防止する手段として、ポリイミド系塗料の塗装前に金属箔帯を有機溶剤又はアルカリ溶液で脱脂するほうが望ましい。通常の金属箔帯は圧延により薄ゲージの厚みを得ているが、圧延の際には潤滑剤として圧延油が用いられており、その後脱脂により表面の油のほとんどは除去されているが、表面仕上げによっては、表面の凹凸の微細な隙間に油が残ることがある。また、脱脂後のコイルでも長期間放置されていれば、大気中の有機物が付着し、塗装時に塗料をはじいてピンホールの原因となる。有機物の付着が通常の塗装鋼板で問題にならないレベルであっても、太陽電池基板の絶縁膜で短絡原因となるサブミクロンオーダーのピンホールの発生はあり得る。脱脂液としては、トリクレン、メタクレン等の有機溶剤や、水酸化ナトリウム水溶液等のアルカリ溶液が適しており、30~70℃に加熱して使用すると脱脂効果が高くなる。

【0018】また、ポリイミド系塗料の塗装前に金属箔帯を酸洗すれば、ピンホールの発生防止に効果がある。脱脂による表面洗浄が不十分な場合でも、酸洗による表面エッチングを行うことで、残存有機分を除去できる。酸洗液としては、りん酸系、塩酸系、硫酸系およびフッ酸系等があり、下地の金属に対するエッチング効果によって選択して用いる。

【0019】さらに、ポリイミド系塗料の塗装前に金属箔帯に塗布型クロメート処理を施せば、ピンホールの発生を高い精度で防止できる。塗布型クロメート処理皮膜は金属箔帯表面の残存有機分を覆い隠し、ポリイミド系塗料のはじきによるピンホールの発生を防ぐだけでなく、ポリイミド系塗料と金属箔帯との密着性を向上し、さらに金属箔帯の耐食性も向上できる。

【0020】本発明のポリイミド系塗料による塗装金属箔帯の製造は、金属箔帯の基材となる金属種を限定することなく、どの金属箔にも適用できる。例えば、鉄箔、アルミニウム箔、銅箔、ステンレス箔、チタン箔、亜鉛めっき箔、銅めっき箔、アルミニウムめっき箔、ニッケルめっき箔、異種金属同士クラッドしたものを箔にしたもの等がある。

【0021】

【実施例】
【実施例1】グラビア方式によるポリイミド系塗料を塗布した金属箔帯の製造の1例を図1にしたがって説明する。金属箔帯1は離隔配置した2本の平行な圧胴ロール2、2aで調設し、その圧胴ロール2、2a間にグラビア印刷機3を配置する。グラビア印刷機3は、金属箔帯1を境界にして金属製の圧胴ロール2、2aと反対側になるように配置して、版胴ロール4を金属箔帯1に接触させる。この状態で金属箔帯1を、図1を見て向かって右から左に移動させる。グラビア印刷機3は、塗料パン5にポリイミド系塗料6を入れ、版胴ロール4は、下部を塗料6に浸漬させ、右側にドクターナイフ7を配置して反時計方向に回転させる。版胴ロール4は、

図3に示すような螺旋状版溝8を施したものをを用いた。

【0022】ポリイミド系塗料6は有機系溶剤にポリイミド系樹脂を溶解させたものである。塗装後の乾燥は、金属箔帯の到達温度が350℃の条件で焼成した。版胴ロール4は、直径25mm、1インチ当たり70本の密度で螺旋状版溝を有するものをを用いた。金属箔帯はSUS304の2B仕上げで、板厚0.05mm、幅300mmのものをを用いた。

【0023】【実施例2】オフセット方式によるポリイミド系塗料を塗布した金属箔帯の製造方法の1例を図2にしたがって説明する。実施例1で用いたグラビア印刷機3の代わりにオフセット印刷機9を配置した。オフセット印刷機9は、塗料パン5にポリイミド系塗料6を入れ、金属製の版胴ロール4の下部を塗料6に浸漬させ、右側にドクターナイフ7を配置した。版胴ロール4の上方には、ゴム製の胴ロール10が隣接するように配置され、塗料パン5から塗料6を版胴ロール4で汲み上げ、塗料は版胴ロール4から胴ロール10に転写され、さらに金属箔帯1に転写される。金属箔帯1は、圧胴ロール2、2aの方向に押し出されており、この状態で金属箔帯1を、図2を見て向かって右から左に移動させ、版胴ロール4および胴ロール10は何れも反時計方向に回転させる。

【0024】用いたポリイミド系塗料、塗装後の乾燥条件および用いた金属箔帯は実施例1と同様である。版胴ロール4は、直径50mm、1インチ当たり90本の密度で螺旋状版溝を有するものをを用いた。胴ロール10は直径50mmのものをを用いた。

【0025】【実施例3】版胴ロールの螺旋状版溝を1インチ当たり30本とする以外は、実施例1と同様の方法で行った。

【0026】【実施例4】版胴ロールの直径を90mmとする以外は、実施例1と同様の方法で行った。

【0027】【実施例5】ポリイミド系塗料の塗装前に、金属箔帯を水酸化ナトリウム水溶液で脱脂する以外は、実施例1と同様の方法で行った。

【0028】【実施例6】ポリイミド系塗料の塗装前に、金属箔帯をりん酸水溶液で酸洗処理する以外は、実施例1と同様の方法で行った。

【0029】【実施例7】ポリイミド系塗料の塗装前に、金属箔帯に塗布型クロメート処理を施す以外は、実

施例1と同様の方法で行った。

【0030】【実施例8】版胴ロールの直径を150mmとする以外は、実施例1と同様の方法で行った。

【0031】【実施例9】版胴ロールの螺旋状版溝を1インチ当たり10本とする以外は、実施例1と同様の方法で行った。

【0032】【比較例1】版胴ロールの代わりに従来のロール（直径200mm、ロール表面平滑）とする以外は、実施例1と同様の方法で行った。

10 【0033】（塗膜性能評価方法および評価結果）

【塗装外観】塗膜表面を目視観察し、ロール目、塗布ムラ等の有無で塗装外観を判断した。正常な表面を○、異常部分が有る場合を×とした。

【0034】【膜厚制御性】膜厚の測定箇所は、ポリイミド系塗膜を形成した金属箔帯の幅方向について中央部、左側縁、右側縁の位置とし、幅方向のそれぞれに位置に対し、長手方向について基準点、基準点から長手方向に1000mm移動した点、および基準点から長手方向に2000mm移動した点として合計9点を測定した。薄膜化の評価は9点の測定点の平均値が6μm以下の場合を○、10μm以下の場合を△、10μmを超えるものを×とし、○および△を合格とした。また、膜厚変動の評価は9点の膜厚の変動幅（膜厚の最大値から最小値を引いた値）が1μm未満を○、2μm未満を△、2μm以上を×とした。○および△を合格とした。

【0035】【絶縁性】ポリイミド系塗膜を形成した金属箔帯を長手方向の長さ300mmでサンプリングし（サンプルサイズ：300x300mm）、塗装面側に直径50mmのAl電極を幅方向および長手方向ともに60mm間隔で合計25個形成し、電極表面と金属箔帯裏面間に1Vの電圧をかけて、面積抵抗がMΩ・cm²以上となる電極の数で評価した。MΩ・cm²以上の電極の数が25であるサンプルを◎、23個以上を○、20個以上を△、19個以下を×とし、◎、○および△を合格とした。

【0036】実施例1～9および比較例1でポリイミド系塗膜を形成した金属箔帯を次のように評価した。結果を表1に示す。

【0037】

【表1】

40

表1 塗膜性能評価

	No.	塗装外観	薄膜化	膜厚変動	絶縁性
実施例	1	○	○	○	○
	2	○	○	○	○
	3	○	○	○	○
	4	○	○	○	○
	5	○	○	○	◎
	6	○	○	○	◎
	7	○	○	○	◎
	8	○	○	○	△
	9	○	△	△	△
比較例	1	×	×	×	×

【0038】

【発明の効果】以上の通り本発明は、ポリイミド系塗料による塗装金属箔帯の幅および長手方向の塗膜厚が均一になると同時に薄膜化でき、版胴ロールの版溝密度を規定することでその精度が向上する。また、塗布ロールの摩耗が少ないため金属箔帯に傷が付かない。塗布ロールの径をを規定すること、および塗布ロールを金属箔帯の移動方向と反対方向に回転させることで、ポリイミド系塗料による塗膜にピンホールの発生が少ない。さらに、ポリイミド系塗料の塗装前の金属箔帯に脱脂、酸洗処理および塗布型クロメート処理を施すことで、ピンホールの発生を防止でき、ポリイミド系塗膜の絶縁性を向上できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のグラビア方式による製造の概要を示す。

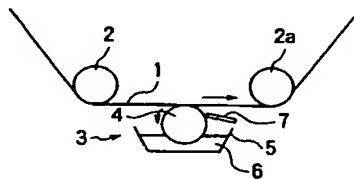
【図2】本発明のグラビア方式による製造の概要を示す。

【図3】本発明のグラビア方式による製造の概要を示す。

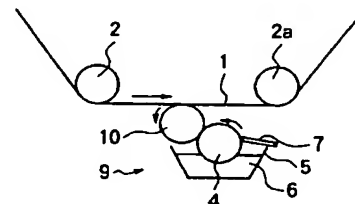
【符号の説明】

- 1 金属箔帯
- 2、2a 圧胴ロール
- 3 グラビア印刷機
- 1 版胴ロール
- 2 塗料パン
- 3 ポリイミド系塗料
- 4 ドクターナイフ
- 5 螺旋状版溝
- 6 オフセット印刷機
- 7 胴ロール

【図1】



【図2】



【図3】

